

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



WO 03/025966 A1

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

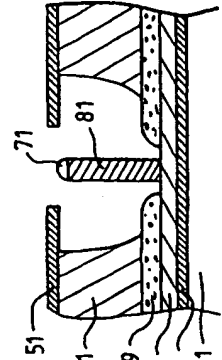
(43) Date de la publication internationale : 27 mars 2003 (27.03.2003)
(10) Numéro de publication internationale : WO 03/025966 A1

- (51) Classification internationale des brevets : H01J 9/02, C01B 31/02
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/03228
- (22) Date de dépôt international : 20 septembre 2002 (20.09.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 01/12222 20 septembre 2001 (20.09.2001) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : THALES [FR/FR]; 173, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs, et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LEGAGNEUX, Pierre [FR/FR]; Thales Intellectual Property, 13, avenue du Prés. Salvador Allende, F-94117 Arcueil cedex (FR).
- (81) État désigné (national) : US.
- (84) États désignés (régional) : brevets européens (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- Publié : — avec rapport de recherche internationale avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR LOCALIZED GROWTH OF NANOTUBES AND METHOD FOR MAKING A SELF-ALIGNED CATHODE USING THE NANOTUBE GROWTH METHOD

(54) Titre : PROCÉDE DE CROISSANCE LOCALISÉE DE NANOTUBES ET PROCÉDE DE FABRICATION DE CATHODE AUTOALIGNÉE UTILISANT LE PROCÉDE DE CROISSANCE DE NANOTUBES



(57) Abstract: The invention concerns a method for controlled growth of nanotubes or nanofibres on a substrate, characterized in that it further comprises producing a two-layered structure on the substrate (11), consisting of a layer of material catalyzing (71) nanotube or nanofibre growth and a layer of associated material, said associated material being such that it forms a non-catalytic alloy with the catalyzing material at high temperature. The invention also concerns a method for making a field-effect cathode using said method for making nanotubes or nanofibres. Said methods enable to localize very accurately catalyst blocks from which can be grown nanotubes and nanofibres and for making cathodes for which the nanotubes or nanofibres are self-aligned with the opening in the extraction grid. The invention is applicable to electronic tubes, nanolithography.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de croissance contrôlée de nanotubes ou nanofibres sur un substrat, caractérisé en ce qu'il comporte en outre la réalisation d'une structure bicouche sur le substrat (11), composée d'une couche de matériau catalyseur (71) de croissance de nanotubes ou nanofibres et d'une couche de matériau associé, ledit matériau associé étant tel qu'il forme un alliage non catalytique avec le matériau catalyseur à haute température. L'invention concerne également un procédé de fabrication de cathode à effet de champ utilisant le procédé de fabrication de nanotubes ou nanofibres précédents. Ces procédés permettent de localiser très précisément des nœuds de catalyseur à partir desquels peuvent croître les nanotubes et nanofibres et de fabriquer des

PROCEDE DE CROISSANCE LOCALISEE DE NANOTUBES ET PROCEDE DE FABRICATION DE CATHODE AUTOALIGNEE UTILISANT LE PROCEDE DE CROISSANCE DE NANOTUBES

5

Le domaine de l'invention est celui des nanotubes ou nanofibres pouvant être de type carbone, silicium, bore ou de tout autre alliage basé sur l'un au moins de ces composants (par exemple SiC) et pouvant comprendre de l'azote (SiN, BN, SiCN). Typiquement, ces nanotubes ou nanofibres présentent des diamètres de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres sur plusieurs microns de hauteur et constituent des super-pointes pour émission de champ, se caractérisant par des facteurs d'amplification de champ électrique très importants.

Ils sont particulièrement intéressants dans les dispositifs à émission de champ et notamment dans la fabrication des cathodes à effet de champ utilisées comme sources froides d'électrons dont les applications sont multiples (tubes électroniques, propulseur ionique, microscopies électroniques, nanolithographie, dispositifs d'affichage plats, etc...).

De manière classique, la réalisation de nanotubes ou nanofibres est effectuée par croissance à partir de plots de catalyseur de très faibles dimensions. Et l'utilisation de nanotubes ou nanofibres dans des dispositifs à émission de champ nécessite généralement le contrôle de la localisation de chaque nanotube ou nanofibre. Pour ce faire, la méthode classique consiste à effectuer des ouvertures submicroniques (de préférence de l'ordre de 100 nm) dans une résine, puis à déposer le catalyseur en couche mince (sur une épaisseur inférieure à environ 10 nm).

Après une étape de dissolution de la résine, on obtient alors des plots de catalyseur de diamètre équivalent au diamètre des ouvertures dans la résine. L'application de cette méthode à la fabrication de cathodes à effet de champ est illustrée en figure 1. Une cathode à effet de champ comprend généralement l'empilement suivant illustré en figure 1a : un substrat 1, une couche conductrice 2, une barrière de diffusion 3 (pour éviter que le catalyseur ne diffuse dans le substrat), un isolant 4, un film conducteur correspondant à la grille d'extraction des électrons 5.

Une seconde étape consiste à effectuer des ouvertures, de l'ordre de 100 nm dans une résine 6, déposée sur l'empilement illustré en figure 1a,

puis à effectuer une gravure anisotrope de la grille et une gravure isotrope de l'isolant, par voie chimique (figure 1b).

La troisième étape consiste à effectuer alors une évaporation à partir d'une source S de catalyseur 7 de façon à déposer un plot de catalyseur de façon autoalignée avec l'ouverture dans la grille d'extraction.

Ce procédé est bien adapté si la source d'évaporation S qui est de faible étendue (de l'ordre du cm), l'ouverture de la grille et l'ouverture de l'isolant sont alignées (figure 1c, motif de droite). Lorsque ce n'est pas le cas (figure 1c, motif de gauche), le plot de catalyseur n'est pas centré dans la cathode et par voie de conséquence le nanotube ou la nanofibre dont la croissance est réalisée à partir de ce plot de catalyseur ne pourra l'être également.

Après avoir effectué l'opération de « lift off » pour retirer la résine 6 et l'excédent de catalyseur 7 (figure 1d), on procède à la croissance des nanotubes 8 ou nanofibres (figure 1e).

Etape de croissance des nanotubes ou nanofibres

Les méthodes de préparation sont : la décharge électrique, la pyrolyse, les méthodes par voies physique telles que l'ablation laser et les méthodes par voies chimiques CVD (chemical vapor deposition) ou PECVD (Plasma enhanced CVD).

La méthode qui semble la mieux adaptée pour l'application cathode à effet de champ est la méthode PECVD qui est assistée par plasma DC (plasma continu), RF (radio fréquence) ou microonde. En effet elle permet l'obtention de nanotubes ou nanofibres orientées perpendiculairement par rapport au substrat.

Les nanotubes ou nanofibres montrés sur toutes les figures du brevet sont dessinés de façon schématique.

Par exemple dans le cas de nanotubes de carbone (Figure 1f) la particule de catalyseur a une forme allongée et une fine couche de carbone encapsule cette particule. De plus les nanotubes contrairement aux nanofibres sont creux.

Le diamètre des nanotubes/nanofibres sont de diamètre inférieur à celui du plot de catalyseur car la taille d'un agrégat de catalyseur est plus

faible que celle du plot et qu'après croissance la particule de catalyseur prend généralement une forme allongée.

Il apparaît ainsi que la cathode de droite est opérationnelle tandis que celle de gauche va générer un court-circuit. Le cas illustré en figure 1 correspond à un cas extrême mais il est à noter qu'un faible désalignement de nanotube ou nanofibre par rapport au trou (de l'ordre de 100 nm) dans la grille induit un mauvais fonctionnement de la cathode (C. Xie et al., JVST B18, 1833 (2000)).

Dans ce contexte, l'invention propose un nouveau procédé de croissance localisée de nanotubes ou nanofibres permettant de centrer avec une très grande précision les plots de catalyseurs sur lesquels croissent les nanotubes.

Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé de croissance contrôlée de nanotubes ou nanofibres sur un substrat, caractérisé en ce qu'il comporte :

- la réalisation d'une structure bicouche sur le substrat, composée d'une couche de matériau catalyseur et d'une couche de matériau associé, ledit matériau associé étant tel qu'il forme un alliage avec le matériau catalyseur à haute température, ladite structure bicouche comportant au moins une première ouverture au niveau de la couche de matériau associé, de manière à constituer localement une structure d'une couche unique de matériau catalyseur ;
- le recuit de la structure bicouche, à haute température, de manière à former une couche unique d'alliage de matériau catalyseur et de matériau associé, ladite couche unique d'alliage présentant au moins une seconde ouverture de manière à localiser le matériau catalyseur dans cette seconde ouverture ;
- la croissance des nanotubes ou nanofibres à partir du matériau catalyseur localisé dans la seconde ouverture.

Selon le procédé de l'invention, les premières ouvertures et les secondes ouvertures peuvent avantageusement être autoalignées.

Selon une variante de l'invention, le procédé comprend le dépôt de la couche de matériau associé, à la surface de la couche de matériau catalyseur préalablement déposée, puis la réalisation d'au moins une première ouverture dans la couche de matériau associé.

Selon une autre variante de l'invention, le procédé comprend le dépôt de la couche de matériau associé à la surface du substrat, la réalisation d'au moins une première ouverture dans la couche de matériau associé, puis le dépôt de la couche de catalyseur à la surface de la couche de matériau associé et au niveau de ladite première ouverture.

Selon une variante de l'invention, les nanotubes ou nanofibres sont en carbone, en silicium ou en bore ou en alliage basé sur l'un au moins de ces éléments et pouvant comprendre de l'azote, le matériau catalyseur pouvant être de type nickel, cobalt, fer, platine, yttrium ou tout autre alliage basé sur l'un au moins de ces éléments, le matériau associé pouvant être de type silicium. Le matériau associé est un matériau qui n'est pas une barrière de diffusion pour le catalyseur.

De préférence le procédé selon l'invention comprend le dépôt préalable d'une couche de barrière de diffusion vis-à-vis du matériau catalyseur à la surface du substrat.

L'invention a aussi pour objet un procédé de réalisation de cathode à effet de champ comprenant le procédé de croissance localisée de nanotubes selon l'invention.

Plus précisément ce procédé comprend :

- la réalisation d'un empilement de couches sur un substrat comportant :
 - une structure bicouche composée d'une couche de matériau catalyseur et d'une couche de matériau associé, ledit matériau associé étant tel qu'il forme un alliage avec le matériau catalyseur à haute température,
 - une couche épaisse d'isolant,
 - une couche conductrice constitutive de la grille,
- la gravure anisotrope de la grille et la gravure isotrope de l'isolant ;
- la gravure anisotrope de la couche de matériau associé :

lesdites gravures de la grille et du matériau associé définissant respectivement au moins une première ouverture dans la grille et au moins une première ouverture dans la couche de matériau associé, autoalignées ;

- le recuit à haute température de l'ensemble préconstitué de manière à former une couche unique d'alliage de matériau catalyseur et de matériau associé, ladite couche unique d'alliage présentant au moins une seconde ouverture de manière à localiser le matériau catalyseur dans cette seconde ouverture ;
- la croissance localisée des nanotubes à partir du matériau catalyseur dans la seconde ouverture.

15 L'invention a encore pour objet un second procédé de fabrication de cathode à effet de champ comprenant le procédé de croissance localisée de nanotubes selon l'invention.

Plus précisément, ce procédé comprend les étapes suivantes :

- la réalisation d'un empilement de couches sur un substrat comportant :
 - une couche de matériau associé, ledit matériau associé étant tel qu'il forme un alliage avec un matériau catalyseur de croissance de nanotubes ou nanofibres, à haute température,
 - une couche épaisse d'isolant,
 - une couche conductrice constitutive de la grille de la cathode,

➤ la gravure anisotrope de la grille et la gravure isotrope de l'isolant ;

➤ la gravure anisotrope de la couche de matériau associé :

lesdites gravures de la grille et du matériau associé définissant respectivement au moins une première ouverture dans la grille et au moins une première ouverture dans la couche de matériau associé, autoalignées,

- le dépôt d'une couche de catalyseur sur la couche de matériau associé et sur son ouverture ;
- le recuit à haute température de l'ensemble préconstitué de manière à fournir une couche unique d'alliage de matériau catalyseur et de matériau associé, ladite couche unique d'alliage présentant au moins une seconde ouverture de manière à localiser le matériau catalyseur dans cette seconde ouverture ;
- la croissance localisée des nanotubes ou nanofibres à partir du matériau catalyseur dans la seconde ouverture.

10 Selon ces procédés de fabrication de cathode à effet de champ, les secondes ouvertures sont avantageusement autoalignées avec les premières ouvertures.

15 Avantageusement, le dépôt de la couche de catalyseur peut être effectué par évaporation homogène de matériau catalyseur.

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

- les figures 1a-1f illustrent un procédé de fabrication de cathode à effet de champ selon l'art connu ;
- les figures 2a-2b illustrent les premières étapes d'une première variante du procédé de croissance contrôlée de nanotubes ou nanofibres selon l'invention ;
- les figures 3a-3b illustrent les premières étapes d'une seconde variante du procédé de croissance contrôlée de nanotubes ou nanofibres selon l'invention ;
- les figures 4a-4b illustrent des étapes communes aux procédés illustrés en figure 2 et figure 3, utilisées dans des procédés de croissance contrôlée de nanotubes ou nanofibres selon l'invention ;
- la figure 5 illustre une vue en coupe et une vue de dessus d'une structure bicouche selon l'invention, avant formation de l'alliage matériau catalyseur/matériau associé ;

- la figure 6 illustre une vue en coupe et une vue de dessus d'une structure bicouche selon l'invention, après formation de l'alliage matériau catalyseur/matériau associé ;
- les figures 7a-7e illustrent les étapes d'une première variante de procédé de fabrication de cathode à effet de champ selon l'invention ;
- les figures 8a-8e illustrent les étapes d'une seconde variante de procédé de fabrication de cathode à effet de champ selon l'invention.

De manière générale, la présente invention propose un nouveau procédé de localisation de plots de catalyseur sur un substrat. Ce nouveau procédé permet la fabrication de cathodes pour lesquelles les nanotubes ou nanofibres sont autoalignées avec l'ouverture dans la grille d'extraction. Pour les applications ciblées dans le préambule de la présente demande, on réalisera avantageusement des matrices de plots de catalyseur.

Ces plots de catalyseur définissent précisément les emplacements sur lesquels vont pouvoir croître les nanotubes ou les nanofibres.

Le principe de base de l'invention est illustré en figure 2 et en figure 3 qui décrivent deux alternatives de l'invention consistant soit à déposer une couche de matériau associé sur une couche de catalyseur (figure 2), soit à déposer une couche de catalyseur sur une couche de matériau associé, préalablement gravée (figure 3).

Nous allons décrire en détails ci-après ces deux alternatives. Selon la première alternative on procède comme illustré en figure 2a aux dépôts respectifs sur un substrat 11, d'une couche conductrice 21, si le substrat n'est pas conducteur, une couche barrière de diffusion 31, une couche de matériau catalyseur 71, une couche de matériau associé 91, puis une couche de résine 61, grâce à laquelle on peut réaliser des opérations de lithographie.

On effectue ainsi une opération de lithographie permettant de réaliser une première ouverture de dimension L inférieure à typiquement 300 nm.

Dans une seconde étape, illustrée en figure 2b, on procède à la gravure sélective de la couche de matériau associé 91. On obtient ainsi une structure bicouche 71, 91 présentant une première ouverture de dimension L,

au niveau de la couche de matériau associé, laissant à nu localement la couche de matériau catalyseur 71.

Selon une autre variante illustrée en figure 3, on réalise dans un premier temps, un empilement au-dessus d'un substrat 11, d'une couche conductrice 21, d'une couche de barrière de diffusion 31, d'une couche de matériau associé 91, puis d'une couche de résine 61. On procède alors à la gravure de l'ensemble des couches 61 et 91, pour réaliser une première ouverture de dimension L, au sein de la couche de matériau associé 91 (figure 3a).

Après retrait de la résine, on procède au dépôt d'une couche de matériau catalyseur 71 (figure 3b). On obtient également une structure bicouche 91, 71 présentant une première ouverture de dimension L au niveau de la couche de matériau associé, laissant localement une structure monocouche de matériau catalyseur.

Quelle que soit la variante, on procède alors à l'opération de recuit à haute température (illustrée en figure 4a) qui induit la formation d'un alliage de matériau associé et de matériau catalyseur 79, dans les zones où le matériau associé 91 n'a pas été gravé. Dans les zones où seule demeure la couche unique de matériau catalyseur, on génère un agrégat d'allure typiquement semi-sphérique de matériau catalyseur pur 71.

Enfin, on procède à la croissance des nanotubes 81, à l'emplacement des agrégats préalablement formés de matériau catalyseur (figure 4b). Ainsi, le procédé de l'invention peut permettre d'obtenir une taille d'agrégat plus petite que l'ouverture effectuée dans la résine et de dimension L. Les figures 5 et 6 illustrent ce phénomène. En effet, la figure 5 montre une vue de dessus et une vue en coupe d'une structure bicouche présentant une première ouverture dans la couche de matériau associé 91, de dimension L.

La figure 6 illustre quant à elle, la même configuration après recuit et met en évidence la formation de l'alliage qui peut générer une seconde ouverture de dimension L inférieure à la dimension L, et la création d'un agrégat de matériau catalyseur 71. En comparaison avec les méthodes employées selon l'art connu, on peut alors à taille d'agrégat équivalente, utiliser un équipement de lithographie de moindre résolution (typiquement 300 nm au lieu de 100 nm). Cette réduction de taille s'additionne naturellement aux

effets de réduction de taille dus au recuit avant croissance ou au mécanisme de croissance qui ont été décrits plus haut.

Si on choisit un rapport nombre d'atomes de matériau associé sur nombre d'atomes de matériau catalyseur, supérieur à celui correspondant à la composition de l'alliage matériau associé-matériau catalyseur, à l'équilibre, à la température de recuit thermique, le matériau catalyseur va diffuser vers l'extérieur de façon à réagir avec le matériau associé en excès. On obtient donc un agrégat de diamètre inférieur à celui du motif écrit dans la résine. L'effet de réduction dépend de l'excès de matériau associé, de la température de traitement thermique et du temps de traitement.

Pour les catalyseurs Ni, Fe et Co on peut par exemple utiliser comme matériau associé du silicium; ce matériau présentant l'avantage d'être bien connu de l'homme de l'art. Le recuit effectué avant croissance des nanotubes/nanofibres va induire la formation d'un siliciure ASi_x . A correspondant au matériau catalytique. Pour les températures de croissance généralement utilisés (600 à 800°C) et pour des couches minces de Si et de catalyseur (~100 nm), x peut varier typiquement de 1 à 2. Pour donner un exemple simple, supposons que l'on effectue un recuit qui permette la formation de l'alliage stable $CoSi_2$, $NiSi_2$ ou $FeSi_2$. On peut alors supprimer toute diffusion latérale si l'épaisseur des couches de catalyseur et de Si sont telles que le rapport nombre d'atomes Si sur nombre d'atomes A est égal à 2. Par contre si l'on augmente ce rapport, une diffusion latérale du catalyseur va s'opérer de façon à former l'alliage stable. Cette diffusion dépendra de la valeur de ce rapport, de la température de recuit, du temps de recuit mais aussi de la facilité qu'a le catalyseur à diffuser sur le matériau sous-jacent.

Les matériaux catalyseurs sont choisis en fonction de la nature des nanotubes ou nanofibres que l'on cherche à faire croître. Typiquement pour des nanotubes de carbone, le matériau catalyseur peut être du nickel, du cobalt ou du fer, pour des nanotubes ou des nanofibres de silicium, le matériau catalyseur peut être de l'or, du cobalt ou du fer.

Le matériau associé, pour former un alliage avec le matériau catalyseur, à haute température, ne doit pas constituer une barrière de diffusion pour ce dernier. Beaucoup de matériaux peuvent convenir et notamment le silicium.

Les matériaux constitutifs de la couche barrière de diffusion (matériau référencé 31) peuvent avantageusement être de type TiN, ou de manière classique SiO_2 . Dans ce dernier cas, on choisira une épaisseur très mince de manière à favoriser une conduction par effet tunnel (typiquement une épaisseur inférieure à une dizaine de nanomètre) qui ne bloquera pas l'émission de champ, dans le cas d'applications de type cathode à effet de champ.

Dans la pratique, les propriétés isolantes de cette couche sont rapidement dégradées par le passage du courant lors de l'émission électronique.

Nous allons décrire ci-après un premier exemple de procédé selon l'invention, de fabrication de cathode autoalignée à effet de champ dont les étapes sont illustrées par les figures 7a à 7e.

On procède dans un premier temps à l'empilement de couches suivant un substrat 11

- ♦ une couche conductrice 21
- ♦ une couche barrière de diffusion 31 vis-à-vis du matériau catalyseur
- ♦ une couche de matériau catalyseur 71
- ♦ une couche de matériau associé 91
- ♦ une couche épaisse d'isolant 41
- ♦ une couche conductrice constitutive de la grille, 51
- ♦ une couche de résine 61

On procède alors à une première ouverture de dimension inférieure à environ 300 nm, obtenue par lithographie de la résine (figure 7a).

On effectue alors une gravure anisotrope de la grille d'extraction qui est un film conducteur et une gravure isotrope de l'isolant (qui peut être SiO_2) par gravure chimique (figure 7b) qui entraîne la sous-gravure (flancs concaves) dudit isolant.

On procède alors à la gravure anisotrope du matériau associé 91, autoalignée avec l'ouverture de la résine et de la grille d'extraction (figure 7c). Cette opération peut être réalisée par gravure ionique réactive dans un réacteur maintenu à basse pression (inférieure typiquement à 10 m Torr) dans des conditions bien connues de l'homme de l'art. Du fait de son principe de fonctionnement, ce type de réacteur permet d'obtenir un flux

d'ions parfaitement perpendiculaire au substrat et ce sur de grandes surfaces.

On notera que l'ouverture dans la grille d'extraction peut être agrandie si elle est gravée de manière isotrope. Cette opération ne modifie pas le diamètre de l'ouverture dans le matériau associé 91 puisque son diamètre est fixé par le diamètre de l'ouverture dans la résine.

On procède alors à l'opération de recuit thermique qui permet de former l'alliage 79 de matériau associé et de matériau catalyseur, ainsi que la formation d'un agrégat de matériau catalyseur pur (figure 7d). De ce fait, on peut obtenir une croissance de nanotubes ou nanofibres 81 parfaitement alignée avec l'ouverture dans la grille d'extraction (figure 7e).

Selon un second exemple de procédé selon l'invention, de fabrication de cathode autoalignée à effet de champ on procède dans un premier temps à l'empilement de couches, suivant sur un substrat 11

- ♦ une couche conductrice 21
- ♦ une couche barrière de diffusion 31 vis-à-vis du matériau catalyseur
- ♦ une couche de matériau catalyseur 91
- ♦ une couche épaisse d'isolant 41
- ♦ une couche conductrice constitutive de la grille d'extraction 51
- ♦ une couche de résine 61

On procède alors à une première ouverture, obtenue par lithographie dans la résine (figure 8a).

On effectue une gravure anisotrope de la grille et isotrope de l'isolant. On effectue ensuite une gravure anisotrope du matériau associé 91, autoalignée avec l'ouverture dans la résine (figure 8b).

On procède alors au dépôt d'une couche de matériau catalyseur 71, par évaporation dudit matériau catalyseur. Lors de cette opération, on peut effectuer différentes rotations du porte échantillon par rapport à la source d'évaporation. Un tel procédé permet d'obtenir un dépôt uniforme de dimension supérieure à l'ouverture de la résine et ainsi constituer localement une structure bicouche qui permettra ultérieurement la formation de l'alliage (figure 8c). On supprime alors la résine par étape classique de lithographie, ce qui entraîne la suppression de la couche supérieure de matériau catalyseur au-dessus de ladite résine.

Puis on procède au recuit à haute température pour obtenir la formation de l'alliage matériau associé/matériau catalyseur 91/79 et d'un agrégat de matériau catalyseur au niveau de l'ouverture dans le matériau 91 (figure 8d).

La croissance de nanotubes ou nanofibres 81 peut alors être effectuée de manière parfaitement autoalignée avec la grille d'extraction (figure 8e).

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de croissance contrôlée de nanotubes ou nanofibres sur un substrat, caractérisé en ce qu'il comporte :
- la réalisation d'une structure bicouche sur le substrat (11), composée d'une couche de matériau catalyseur (71) et d'une couche de matériau associé (91), ledit matériau associé étant tel qu'il forme un alliage non catalytique avec le matériau catalyseur à haute température, ladite structure bicouche comportant au moins une première ouverture au niveau de la couche de matériau associé, de manière à constituer localement une structure de couche unique de matériau catalyseur ;
 - le recuit de la structure bicouche, à haute température, de manière à former une couche unique d'alliage (79) de matériau catalyseur et de matériau associé, ladite couche unique d'alliage présentant au moins une seconde ouverture de manière à localiser le matériau catalyseur dans cette seconde ouverture ;
 - la croissance des nanotubes ou nanofibres (81) à partir du matériau catalyseur localisé dans la seconde ouverture.
- 25 2. Procédé de croissance contrôlée de nanotubes ou nanofibres selon la revendication 1, caractérisé en ce que les premières ouvertures et les secondes ouvertures sont autoalignées.
- 30 3. Procédé de croissance contrôlée de nanotubes ou nanofibres, selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte :
- le dépôt de la couche de matériau associé (91) à la surface de la couche de matériau catalyseur (71) ;
 - la réalisation d'au moins une première ouverture dans la couche de matériau associé (91).

4. Procédé de croissance contrôlée de nanotubes ou nanofibres, selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte :

- le dépôt de la couche de matériau associé (91), à la surface du substrat (11) ;
- la réalisation d'au moins une première ouverture dans la couche de matériau associé (91) ;
- le dépôt de la couche de catalyseur (71) à la surface de la couche de matériau associé et au niveau de ladite première ouverture.

10

5. Procédé de croissance contrôlée de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt préalable d'une couche barrière de diffusion vis-à-vis du catalyseur (31), sur le substrat.

15

6. Procédé de croissance contrôlée de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau constitutif des nanotubes ou nanofibres est de type carbone, silicium, bore ou de tout autre alliage basé sur l'un au moins de ces éléments et pouvant comprendre de l'azote.

20

7. Procédé de croissance contrôlée de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le matériau catalyseur est de type nickel, cobalt, fer, platine, yttrium ou tout autre alliage basé sur l'un au moins de ces éléments.

25

8. Procédé de croissance contrôlée de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le matériau associé est de type silicium.

30

9. Procédé de fabrication de cathode à effet de champ comportant les étapes suivantes :
- la réalisation d'un empilement de couches sur un substrat (11) comportant :

- une structure bicouche composée d'une couche de matériau catalyseur (71) et d'une couche de matériau associé (91), ledit matériau associé étant tel qu'il forme un alliage avec le matériau catalyseur à haute température,
- une couche épaisse d'isolant (41),
- une couche métallique constitutive de la grille (51)
- la gravure anisotrope de la grille et la gravure isotrope de l'isolant ;
- la gravure anisotrope de la couche de matériau associé, lesdites gravures de la grille et du matériau associé définissant respectivement au moins une première ouverture dans la grille et au moins une première ouverture dans la couche de matériau associé, autoalignées ;
- le recuit à haute température de l'ensemble préconstitué de manière à former une couche unique d'alliage (79) de matériau catalyseur et de matériau associé, ladite couche unique d'alliage présentant au moins une seconde ouverture.
- la croissance localisée des nanotubes (81) à partir du matériau catalyseur dans la seconde ouverture.

10. Procédé de fabrication de cathode à effet de champ comportant les étapes suivantes :

- la réalisation d'un empilement de couches sur un substrat comportant :
 - une couche de matériau associé (91), ledit matériau associé étant tel qu'il forme un alliage avec un matériau catalyseur de croissance de nanotubes, à haute température,
 - une couche épaisse d'isolant,
 - une couche conductrice constitutive de la grille de la cathode,
- la gravure anisotrope de la grille et la gravure isotrope de l'isolant ;
- la gravure anisotrope de la couche de matériau associé,

lesdites gravures de la grille et du matériau associé définissant respectivement au moins une première ouverture dans la grille et au moins une première ouverture dans la couche de matériau associé, autoalignées

- le dépôt d'une couche de catalyseur (71) sur la couche de matériau associé et sur son ouverture ;
- le recuit à haute température de l'ensemble préconstitué de manière à fournir une couche unique d'alliage (79) de matériau catalyseur et de matériau associé, ladite couche unique d'alliage présentant au moins une seconde ouverture de manière à localiser le matériau catalyseur dans cette seconde ouverture ;
- la croissance localisée des nanotubes (81) à partir du matériau catalyseur dans la seconde ouverture.

11. Procédé de fabrication de cathode à effet de champ selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que le dépôt de la couche de catalyseur est effectué par évaporation homogène de matériau catalyseur.

12. Procédé de fabrication de cathode à effet de champ selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que les premières ouvertures et les secondes ouvertures sont autoalignées.

13. Procédé de fabrication de cathode à effet de champ selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt d'une couche conductrice (21) sur le substrat.

14. Procédé de fabrication de cathode à effet de champ selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt préalable d'une couche barrière de diffusion vis-à-vis du catalyseur 31, sur le substrat.

15. Procédé de fabrication de cathode à effet de champ selon l'une des revendications 9 à 14, caractérisé en ce que le matériau constitutif des nanotubes ou nanofibres est de type carbone, silicium, bore ou de tout autre alliage basé sur l'un au moins de ces éléments et pouvant comprendre de l'azote.

16. Procédé de fabrication de cathode à effet de champ selon l'une des revendications 9 à 15, caractérisé en ce que le matériau catalyseur est de type nickel, cobalt, fer, platine, yttrium ou tout autre alliage basé sur l'un au moins de ces éléments.

17. Procédé de fabrication de cathode à effet de champ selon l'une des revendications 9 à 16, caractérisé en ce que le matériau associé est de type silicium.

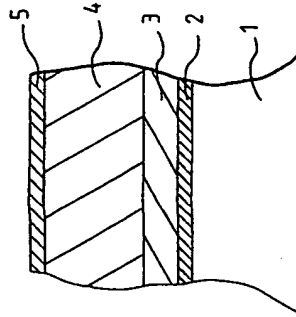


FIG.1a

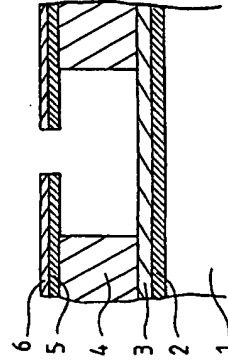


FIG.1b

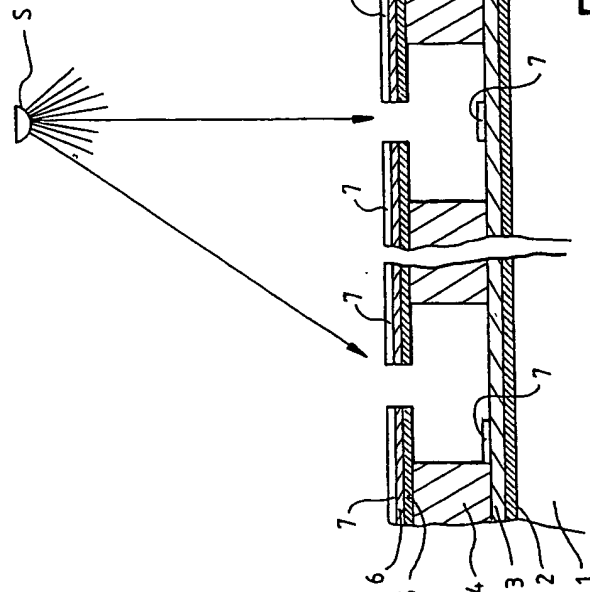


FIG. 1c

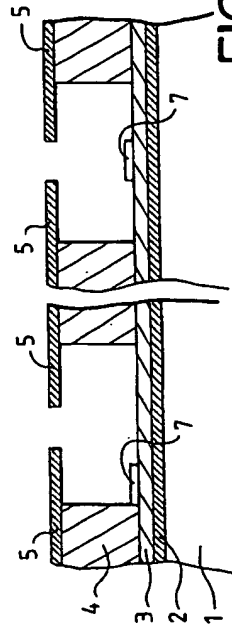


FIG. 1d

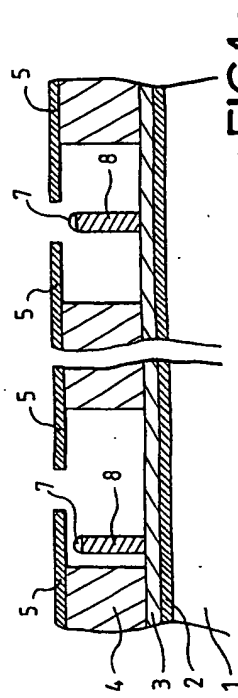


FIG. 1e

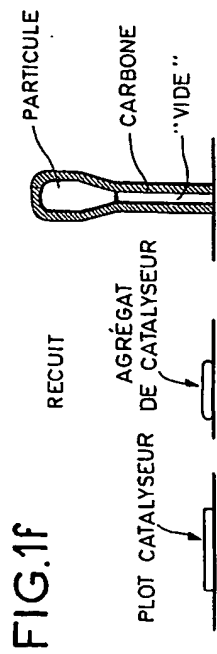


FIG. 1f

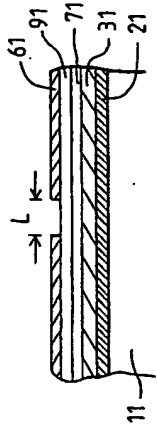


FIG. 2a

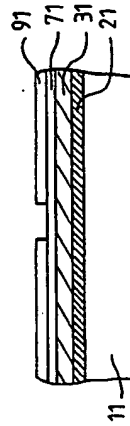


FIG. 2b

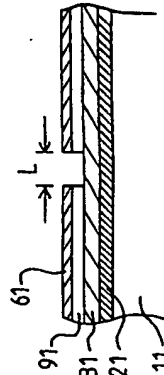


FIG. 3a

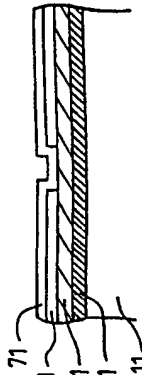


FIG. 3b

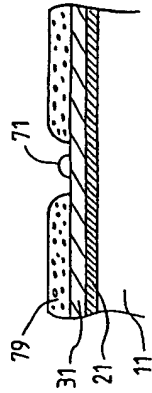


FIG. 4a

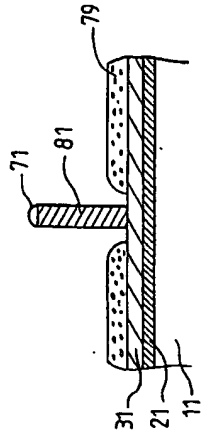


FIG. 4b

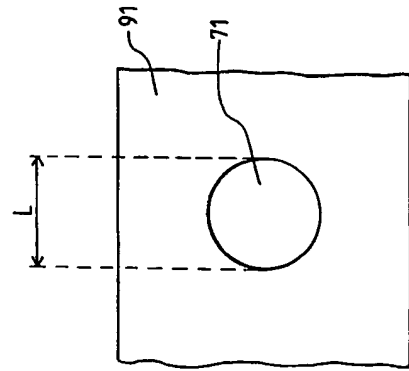


FIG. 5

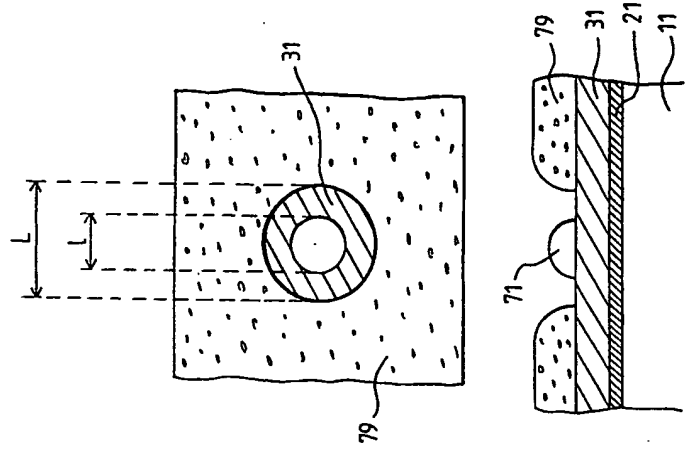


FIG. 6

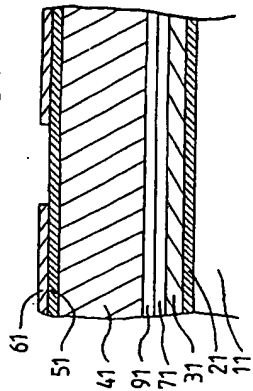


FIG. 7a

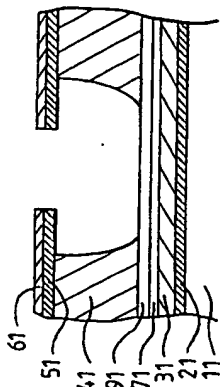


FIG. 7b

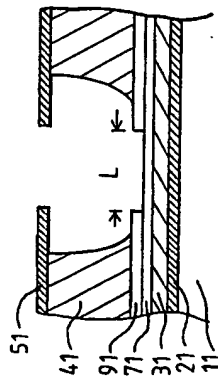


FIG. 7c

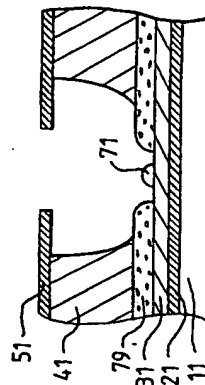


FIG. 7d

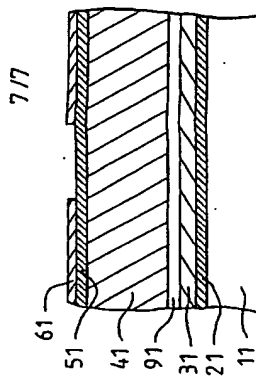
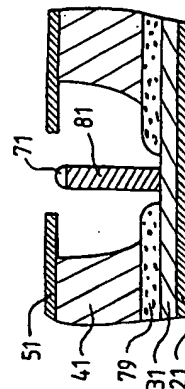


FIG. 8a

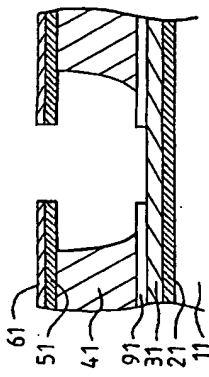


FIG. 8b

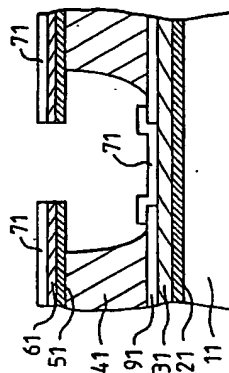


FIG. 8c

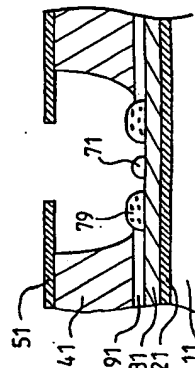


FIG. 8d

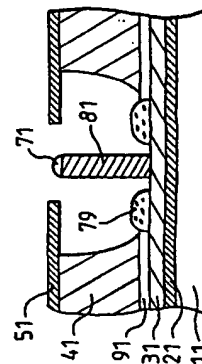


FIG 8e

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No.
PCT/FR 02/03228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01J9/02 C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) as to both national classification and IPC
B. FIELD SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 129 990 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 5 September 2001 (2001-09-05) page 5, line 22 - page 6, line 21; claims 1, 10, 18	1, 6-8
A	US 6 062 931 A (WANG WEN-CHUN ET AL) 16 May 2000 (2000-05-16) claim 1	9
A	EP 0 913 508 A (CANON KK) 6 May 1999 (1999-05-06) claims 17-35	1, 9
A	US 5 872 422 A (BEETZ CHARLES P ET AL) 16 February 1999 (1999-02-16) claims 23, 40-67	1, 9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document disclosing the general state of the art which is not prior art for the purposes of the international search
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (see specification)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or demonstration of the invention
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document in particular languages the claimed invention cannot be understood in French or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone and the prior art does not disclose the claimed invention in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2003

Date of mailing of the international search report

20/01/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5018 Patankian 2
NL - 2220 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2041, Tx. 31 651 990 nL
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Van den Bulcke, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No.
PCT/FR 02/03228

Patent document cited in search report	Publication data	Patent family member(s)	Publication data
EP 1129990	A 05-09-2001	AU 2308501 A EP 1129990 A1 JP 2001262343 A US 2002114949 A1	30-08-2001 05-09-2001 26-09-2001 22-08-2002
US 6062931	A 16-05-2000	NONE	
EP 0913508	A 06-05-1999	JP 11194134 A EP 0913508 A2	21-07-1999 06-05-1999
US 5872422	A 16-02-1999	US 5973444 A US 6445006 B1	26-10-1999 03-09-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 02/03228

1. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
C18 7 H01J09/02 C01B31/02

2. DOMAINE SUR LEQUEL LA RECHERCHE A PORTE
Documentation minimale consultée (système de classification ainsi des symboles de classement)
C18 7 H01J CO1B

3. DOMAINE SUR LEQUEL LA RECHERCHE A PORTE
Documentation minimale consultée (système de classification ainsi des symboles de classement)
C18 7 H01J CO1B

4. BASE DE DONNÉES ÉLECTRONIQUE CONSULTÉE AU COURS DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
PAJ, WPI Data, EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 129 990 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 5 septembre 2001 (2001-09-05) page 5, ligne 22 -page 6, ligne 21; revendications 1,10,18	1,6-8
A	US 6 062 931 A (WANG WEN-CHUN ET AL) 16 mai 2000 (2000-05-16) revendication 1	9
A	EP 0 913 508 A (CANON KK) 6 mai 1999 (1999-05-06) revendications 17-35	1,9
A	US 5 872 422 A (BEETZ CHARLES P ET AL) 16 février 1999 (1999-02-16) revendications 23,40-67	1,9

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "B" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "C" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "D" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "F" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "G" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "H" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "I" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "J" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "K" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "L" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "M" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "N" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "O" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "P" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "Q" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "R" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "S" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "T" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "U" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "V" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "W" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "X" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "Y" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "Z" document dérivant d'un document de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expiration du présent rapport de recherche internationale

9 janvier 2003

20/01/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 6818 Fellenberg 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl
Fax (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé
Van den Bulcke, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 02/03228

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication	
EP 1129990	A	05-09-2001	AU 2308501 A EP 1129990 A1 JP 2001262343 A US 2002114949 A1	30-08-2001 05-09-2001 26-09-2001 22-08-2002
US 6062931	A	16-05-2000	AUCUN	
EP 0913508	A	06-05-1999	JP 11194134 A EP 0913508 A2	21-07-1999 06-05-1999
US 5872422	A	16-02-1999	US 5973444 A US 6445006 B1	26-10-1999 03-09-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.